



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 55 281 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
C 07 C 7/10
C 07 C 7/00
C 10 G 21/06
B 01 D 11/00

⑳ Aktenzeichen: 101 55 281.5
㉔ Anmeldetag: 8. 11. 2001
㉕ Offenlegungstag: 5. 6. 2003

DE 101 55 281 A 1

㉗ Anmelder:
Solvent Innovation GmbH, 50679 Köln, DE

㉘ Erfinder:
Wasserscheid, Peter, Dr., 50829 Köln, DE; Jess,
Andreas, Prof. Dr.-Ing., 95447 Bayreuth, DE;
Boesmann, Andreas, Dipl.-Chem., 52068 Aachen,
DE; Datsevich, Leonid, Dr., 50226 Frechen, DE;
Lauter, Andreas, Dipl.-Chem., 51519 Odenthal, DE;
Schmitz, Christoph, Dipl.-Chem., 41363 Jüchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Entfernung polarisierbarer Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen durch Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten

⑤7 Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von polarisierbaren Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmedium mit dem Ziel, den Verunreinigungsgrad des Kohlenwasserstoffs bzw. Kohlenwasserstoffgemisches auf ein niedriges oder sehr niedriges Niveau abzusenken.

DE 101 55 281 A 1

praktizierten Hydrierungsreaktionen. Dabei ist das Verfahren gemäß dieser Erfindung nicht auf bestimmte schwefelhaltige Verbindungsklassen beschränkt, sondern reduziert universell bei der Aufarbeitung von Erdölfraktionen den Gehalt an schwefelhaltigen Verunreinigungen. Durch mehrstufiges Extrahieren kann dabei der Restschwefelgehalt bis unter die Nachweisgrenze der verwendeten Analytik (< 1 ppm) abgesenkt werden. Damit stellt das Verfahren gemäß dieser Erfindung eine neuartige Möglichkeit dar, den Schwefelgehalt in unterschiedlichen Kraftstoffen deutlich zu verringern und klar unter die in Zukunft geforderten gesetzlichen Vorgaben von 50 ppm zu bringen.

[0008] Eine Reextraktion der Schwefelverbindung aus der ionischen Flüssigkeit im Sinne einer Regenerierung der als Extraktionsmittel verwendeten ionischen Flüssigkeit ist ebenfalls möglich. Hierfür eignen sich insbesondere Medien, die ebenfalls eine Mischungslücke mit der ionischen Flüssigkeit besitzen aber sehr leichtflüchtig sind, wie beispielsweise kurzkettige Alkane im flüssigen oder überkritischen Zustand oder flüssiges oder überkritisches CO₂. Das beladene Reextraktionsmittel kann durch Destillation wiedergewonnen werden. Dabei bleiben die extrahierten Verunreinigungen zusammen mit geringen Mengen des Einsatzstoffes bzw des Einsatzgemisches zurück. Die durch Reextraktion gereinigte ionische Flüssigkeit kann wieder in den Entschwefelungsprozess zurückgeführt werden.

[0009] Bei der Enthalogenieung umgeht das neuartige Verfahren gemäß dieser Erfindung die klassischen Nachteile der konventionellen Enthalogenieung durch Hydrierung (hoher Druck, hohe Temperaturen, Freisetzung des korrosiven HCl-Gas).

Beispiele

1. Entschwefelung von Dibenzothiophen in n-Dodecan

[0010] Am Beispiel der Entschwefelung der Modellkomponente Dibenzothiophen gelöst in n-Dodecan soll die Leistungsfähigkeit unserer Innovation demonstriert werden. Abb. 1 zeigt die Strukturen einiger der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und der dadurch erzielten Schwefelgehalte nach einmaliger Extraktion ausgehend von einem Schwefelgehalt von 500 ppm. Das Dibenzothiophen dient in diesem Fall als Modellkomponente für eine nach klassischem Hydrierungsverfahren schwer zu entschwefelnde Verbindung.

Beispiele für verwendete ionische Flüssigkeiten

(a) 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat; (b) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroaluminat; (c) Diethylcyclohexylammoniummethansulfonat/Tributylammoniummethyl-methansulfonat; (d) Dodecyltrimethylammonium-tetrachloroaluminat; (e) Trioctylmethylammoniumtetrachloroaluminat; (f) Diethylmethylcyclohexylammonium-methansulfonat/Tributylammoniummethyl-methansulfonat; (g) 1-Butyl-3-methylimidazolium-BTA; (h) 1,3-Dimethylimidazolium-methansulfonat.

[0011] Die ionische Flüssigkeit und das Modellöl werden im Massenverhältnis 1 zu 5 für 15 Minuten bei Raumtemperatur bzw. bei 60°C im Falle für (c) und (f), da es sich bei diesen bei Raumtemperatur um Feststoffe handelt, intensiv gerührt. Danach wird das Modellöl aus dem Zweiphasengemisch abgetrennt und der Schwefelgehalt mittels Verbrennungsanalyse bestimmt.

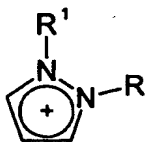
2. Mehrstufige Entschwefelung von Dibenzothiophen in n-Dodecan

[0012] Hier wird gezeigt, dass mittels einer mehrstufigen Extraktion der Modellkomponente Dibenzothiophen mit ionischen Flüssigkeiten eine weitere deutliche Verringerung des Schwefelgehaltes erreicht werden kann. Weiterhin wird gezeigt, dass die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten zum Teil deutlich unterschiedlich gut geeignet sind. Das Verfahren selber ist das gleiche, wie in Beispiel 1. Das einmal entschwefelte Modellöl wird jedoch in einer zweiten, dritten etc. Stufe jeweils wiederum mit frischer ionischer Flüssigkeit umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

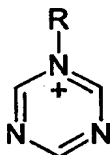
Tabelle 1

Ergebnisse mehrstufiger Extraktionen von Modellöl (500 ppm) mit ionischen Flüssigkeiten

Verbindung	Schwefelgehalt [ppm] Stufe			
	1	2	3	4
(a)	260	120	55	25
(c)	305	195	120	65
(f)	335	210	130	85
(h)	450	420	405	



wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₂-Aryl- oder C₅-C₁₂-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen, und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Aminoalkyl-, C₅-C₁₂-Aryl- oder C₅-C₁₂-Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen, und die Reste R¹, R², R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff;

linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

Heteroaryl-, Heteroaryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;

Aryl-, Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

und der Rest R ausgewählt ist aus linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

Heteroaryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;

Aryl-C₁-C₆-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C₁-C₆-Alkylgruppe und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können, durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole,

Pyridine, Triazole und Pyrazole mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X durch das oben definierte Anion [Y]⁻ oder [Y]²⁻, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt wird.

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei Verbindungen, die entfernt werden sollen um schwefelhaltige Verbindungen handelt.

4. Ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei Verbindungen, die entfernt werden sollen um halogenhaltige Verbindungen handelt.

5. Ein Verfahren nach Anspruch 1 und 2 sowie 3 oder 4, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einem Temperaturbereich von -150°C bis 500°C, vorteilhafter im Bereich -25°C bis 200°C und besonders vorteilhaft von 0°C bis 150°C durchgeführt wird.

6. Ein Verfahren nach Ansprüchen 1-5, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sowohl Extraktion als auch Abtrennung vom Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch in einem Temperaturbereich stattfinden, in dem die ionische Flüssigkeit in flüssiger Form vorliegt.

7. Ein Verfahren nach Anspruch 1-5, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einem Temperaturbereich stattfindet, in dem die ionische Flüssigkeit in flüssiger Form vorliegt und die Abtrennung vom Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem die ionische Flüssigkeit in fester Form vorliegt.

8. Ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 sowie 6 oder 7, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Menge zugesetzter ionischer Flüssigkeit einen Massenanteil im Bereich 0,01 bis 99%, vorzugsweise 0,1 bis 50% und am geeignetsten 0,5 bis 30% hat.

9. Ein Verfahren nach Anspruch 1-5 und 8 sowie 6 oder 7, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einem Mixer-Settler-System stattfindet.

10. Ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 und 6; oder 1 bis 3 und 5 bis 6, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einer Bodenkolonnen stattfindet.

11. Ein Verfahren nach Anspruch 1-5 und 8 sowie 6 oder 7, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einer Blasensäulenkolonne stattfindet.

12. Ein Verfahren nach Anspruch 1-5 und 8 sowie 6 oder 7, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in einer Packungskolonnen stattfindet.

13. Ein Verfahren nach Anspruch 1-5 und 8 sowie 6 oder 7, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Extraktion in

- Leerseite -